

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

J1045 U.S. PTO  
09/819621  
03/29/01

In re PATENT APPLICATION of  
Inventor(s): TODORI et al.

Appln. No.: To Be Assigned  
Series ↑      ↑ Serial No.

Group Art Unit: To Be Assigned

Filed: March 29, 2001

Examiner: To Be Assign.

Title: OPTICAL DISK HAVING SUPER-RESOLUTION FILM

Atty. Dkt. P 280037 | T7K0-00S105  
M# | Client Ref

Date: March 29, 2001

**SUBMISSION OF PRIORITY  
DOCUMENT IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55**

Hon. Asst Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Please accept the enclosed certified copy(ies) of the respective foreign application(s) listed below for which benefit under 35 U.S.C. 119/365 has been previously claimed in the subject application and if not is hereby claimed.

Application No.

Country of Origin

Filed

2000-092160

JAPAN

March 29, 2000

Respectfully submitted,

Pillsbury Winthrop LLP  
**Intellectual Property Group**

1100 New York Avenue, NW  
Ninth Floor  
Washington, DC 20005-3918  
Tel: (202) 861-3000  
Atty/Sec: gjp/mjb

By Atty: Glenn J. Perry

Reg. No. 28458

Sig: 

Fax:

(202) 822-0944

Tel:

(202) 861-3070

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

11046 U.S. PRO  
1009/819621  
03/29/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 3月29日

出願番号  
Application Number:

特願2000-092160

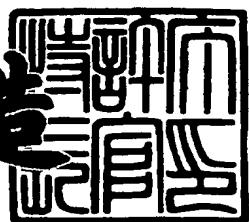
出願人  
Applicant(s):

株式会社東芝

2000年 9月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3075679

【書類名】 特許願

【整理番号】 13A99Z0271

【提出日】 平成12年 3月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 7/24

【発明の名称】 光記録媒体

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

【氏名】 都鳥 順司

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

【氏名】 永瀬 俊彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

【氏名】 市原 勝太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

【氏名】 吉村 玲子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

【氏名】 多田 宰

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100081732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大胡 典夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100075683

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹花 喜久男

【選任した代理人】

【識別番号】 100084515

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇治 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009427

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001435

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記録層を備え前記記録層に光が照射されることにより記録された情報が再生される光記録媒体において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞る超解像膜を備え、前記超解像膜は、少なくとも表面に有機基が共有結合している半導体粒子を備えることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 前記有機基が共有結合した半導体粒子を包囲するポリマーを備え、かつ前記有機基と前記ポリマーとは共有結合を有しないことを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 3】 記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記録層を備え前記記録層に光が照射されることにより記録された情報が再生される光記録媒体において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞る超解像膜を備え、前記超解像膜はデンドリマーと共有結合するかあるいはデンドリマー間に存在している半導体粒子を備えてなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 4】 記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記録層を備え前記記録層に光が照射されることにより記録された情報が再生される光記録媒体において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞る超解像膜を備え、前記超解像膜は、半導体粒子を備えてなり、前記半導体粒子の粒径分布の半値全幅が最多数粒径値以下であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 5】 記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記録層を備え前記記録層に光が照射されることにより記録された情報が再生される光記録媒体において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞る超解像膜を備え、前記超解像膜は、半導体粒子を備えてなり、前記半導体粒子の粒径分布の最多数粒径値は前記半導体粒子の励起子ボーア半径の4分の1倍以上1倍以下であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 6】 記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記

録層を備え前記記録層に光が照射されることにより記録された情報が再生される光記録媒体において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞る超解像膜を備え、前記超解像膜は少なくとも半導体粒子を備えてなり、前記半導体粒子は、励起子発光が観測され、かつエネルギー緩和時間が50 psec以上であることを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超解像膜を附置する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、情報産業に欠かせない記録媒体として光記録媒体、特にデジタルビデオディスク（DVD）が注目され市場を大きくしつつある。光記録媒体は非接触で高い記録密度が達成できる記録媒体である。

【0003】

しかしながらこのような光記録媒体においてもゲーム等のソフト、プログラムは今後さらに大容量化することが確実なため、更なる記録密度の高密度化が必要である。

【0004】

その手段としてはいくつかの手法が提案されているが、最も効果的であるのは使用レーザービームの集光面積を小さくすることである。

【0005】

使用レーザービームの集光面積を小さくする手段としては、まず、レーザー光の短波長化が挙げられる。

【0006】

レーザー光の短波長化について述べれば、現在はGaAlnP系半導体レーザー（波長650nm）からGaN系半導体レーザー（同400nm）へ移行しつつある時期である。また、さらに半導体レーザーの波長もGaNという材料の特性から考えて、350nmまで短波長化することも十分考えられる。

## 【0007】

もう一つの使用レーザービームの集光面積を小さくする手段としては超解像法が挙げられる。

## 【0008】

超解像法の概念を示す概略図を図6に示す。超解像法においては、記録ピット11に情報が記録される記録層12を有する光記録媒体13の記録層12上に超解像膜14を形成する。超解像膜14は記録層12上に集光したレーザー光ビーム15の強度の高い部分のみを透過させる性質を有するため、ビーム断面の周辺より中心部で光強度の大きいレーザー光ビーム15を照射するとその回折限界よりも小さいアパーチャーが形成される。このような超解像膜14を通してレーザー光ビーム15を記録層12に照射することにより、回折限界よりも小さいスポット径を有するレーザー光ビーム15が照射され、それにより記録密度を向上させるものである。

## 【0009】

このような超解像法の一つとして超解像膜を構成する材料の吸収飽和現象を利用した方法がある。この方法において使用される超解像膜に光が照射されるとエネルギー準位に電子が励起して光吸収特性が変化する、言い換えれば光を吸収して励起された電子が調和振動する際、非調和振動が誘起されて超解像膜の吸収と屈折率が変化する。それにより超解像膜において光強度が大幅に強い場合は吸収が少なくなるという吸収飽和現象が生じる。この現象により前記超解像膜は超解像動作を示すものである。

## 【0010】

このような吸収飽和現象を利用した超解像膜の超解像特性を上げる為には、超解像膜を構成する材料の3次非線形光学特性が大きい方が望ましいことが明らかになっている。

## 【0011】

3次非線形光学特性の高い材料としては従来 $\pi$ 共役や $\sigma$ 共役電子を利用した材料や、金属のプラズモンを利用した材料、半導体励起子を利用した材料等が見出されているが、特に半導体励起子を利用した材料は良く研究されている。

## 【0012】

半導体励起子を利用した材料においてはさらに低次元化することにより励起された電子の調和振動を安定化させ、非調和振動が大きくすることができるが知られている。低次元系とは超格子構造（2次元）、量子線構造（1次元）、ナノ結晶（量子箱構造）（0次元）のことである。このように半導体励起子を利用した材料においては低次元化することにより3次非線形性を上げ、また状態密度を集中させることができることから、特に半導体ナノ結晶を、超解像膜を構成する材料として用いることが望ましいことが例えば特開平06-28713号公報、特開平11-86342号公報等に開示されている。これらに記載されている超解像膜は、半導体ナノ結晶を透明マトリックスと共に溶媒中に分散し、スピニコート法により成膜したり、あるいは半導体ナノ結晶膜をスパッタリングなどで成膜することにより形成されている。

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の半導体ナノ結晶を用いた超解像膜においても、さらに超解像特性を向上させ、光記録媒体の記録密度の増大を図ることが望まれていた。

## 【0014】

本発明は、半導体微粒子を用いた超解像膜においてさらに超解像特性を向上させ、ひいては光記録媒体における記録密度の増大を図ることを目的とする。

## 【0015】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、半導体ナノ結晶に代表される半導体粒子を備える超解像膜の超解像特性を左右する半導体励起子の励起状態は、半導体粒子の表面状態、半導体粒子の粒径分布、あるいは位相緩和時間の影響を強く受けることを見出した。

## 【0016】

すなわち、第1発明は、記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記録層を備え前記記録層に光が照射されることにより記録された情報が再生される光記録媒体において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞る超解像膜を備え、前記超解像膜は、少なくとも表面に有機基が共有

結合している半導体粒子を備えることを特徴とする光記録媒体である。

【0017】

前記有機基が共有結合した半導体粒子を包囲するポリマーを備え、かつ前記有機基と前記ポリマーとは共有結合を有しないことが望ましい。

【0018】

第2発明は、記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記録層を備え前記記録層に光が照射されることにより記録された情報が再生される光記録媒体において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞る超解像膜を備え、前記超解像膜はデンドリマーと共有結合するかあるいはデンドリマー間に存在している半導体粒子を備えてなることを特徴とする光記録媒体である。

【0019】

第3発明は、記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記録層を備え前記記録層に光が照射されることにより記録された情報が再生される光記録媒体において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞る超解像膜を備え、前記超解像膜は、半導体粒子を備えてなり、前記半導体粒子の粒径分布の半値全幅が最多数粒径値以下であることを特徴とする光記録媒体である。

【0020】

第4発明は、記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記録層を備え前記記録層に光が照射されることにより記録された情報が再生される光記録媒体において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞る超解像膜を備え、前記超解像膜は、半導体粒子を備えてなり、前記半導体粒子の粒径分布の最多数粒径値は前記半導体粒子の励起子ボーア半径の4分の1倍以上1倍以下であることを特徴とする光記録媒体である。

【0021】

第5発明は、記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記録層を備え前記記録層に光が照射されることにより記録された情報が再生される光記録媒体において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞

る超解像膜を備え、前記超解像膜は少なくとも半導体粒子を備えてなり、前記半導体粒子は、励起子発光が観測され、かつエネルギー緩和時間が50 psec以上であることを特徴とする光記録媒体である。

## 【0022】

なお、ここでいう半値全幅とは、ピークを有する関数についてピークの両側でそれぞれピーク値の半分の値をとる独立変数の値の間の間隔を示す。（岩波 理化学辞典 第4版 岩波書店（1987）p. 1008「半値幅」参照）

以下に、超解像特性に関する説明をした上で第1発明～第5発明の作用について説明する。

## 【0023】

半導体粒子を含む超解像膜の超解像特性、すなわち吸収飽和現象は、半導体粒子の有する主に三次非線形光学特性に基づいて生じるものであると考えられる。以下にその理由について説明する。

## 【0024】

まず、半導体粒子、すなわち半導体励起子において光照射がなされ励起された電子は調和振動する際、非調和振動が誘起され吸収が変化する。調和振動とは、ばねの様に、中心位置から離れる距離と中心へ戻ろうとする力が比例する振動のことである。非調和振動とはそれが比例しない場合である。

## 【0025】

光（電磁波）の電場  $E$  に対して励起される半導体励起子の電子分極  $P$ 、（すなわち吸収の大きさに比例）は一般に

$$P = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots$$

と表される。（ただし  $P_0$  は自発分極、 $\chi^{(1)}$  は線形感受率、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$  ……はそれぞれ2次、3次、……の非線形感受率である。）

電場（光）の大きさが強くなく、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$  ……が小さい場合は  $\chi^{(2)}$  以下の項が小さくなり、

$$P = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E$$

で表される。これが一般的な状態である。

## 【0026】

しかし、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ …が大きく、レーザーの様に電場（光）が非常に大きくなると、 $\chi^{(2)}$ 以下の項が無視できなくなり、非線形特性が現われる。

## 【0027】

吸収が生じる波長は $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ …毎にそれぞれ異なり、 $\chi^{(1)}$ に関するものは線形吸収、 $\chi^{(2)}$ に関しては2光子吸収などと呼ばれる。ここでは使用するレーザーの波長は線形吸収に関する項、すなわち第2項の $\chi^{(1)}$ に関するものとする。

## 【0028】

ここで吸収飽和を示す超解像膜における半導体励起子においてはマクロ的に反転対称性があるため、物理的な考察で $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(4)}$ 、 $\chi^{(6)}$ …に関する項は0となる。すなわち吸収飽和を示す超解像膜における半導体励起子の吸収は、主に $\chi^{(1)}$ と、 $\chi^{(3)}$ 、 $\chi^{(5)}$ 、 $\chi^{(7)}$ …に関する現象であり、非線型感受率のなかでは $\chi^{(3)}$ 、すなわち三次非線形光学定数が与える影響が最も大きい。

## 【0029】

すなわち、光の強度が小さいと励起される電子分極（吸収の大きさ）は線形で表されるが、光が強くなると、電場の三乗に比例して、吸収しない分極の割合が増える。従って、光が強くなると、吸収が飽和するように見えるのである。このとき $\chi^{(3)}$ が大きければ大きいほど吸収飽和現象は顕著となる。

## 【0030】

以下、第1発明及び第2発明の作用について説明する。

## 【0031】

以上のように半導体粒子の超解像特性、すなわち吸収飽和現象は半導体励起子の有する主に三次非線形光学特性に基づいて生じるものであるが、この三次非線形光学特性は位相のコヒーレンス状態を含めて半導体励起子が安定して存在することがその特性の向上につながる。

## 【0032】

従来技術において、半導体粒子のサイズをナノメータまで小さくすることの意義はエネルギーの量子井戸構造を形成して半導体励起子を安定化させることにあ

る。量子井戸構造とはポテンシャルエネルギーの高い障壁の中にポテンシャルエネルギーの低い井戸のような場所がある構造を指す。半導体励起子はその量子井戸構造に閉じ込められることにより安定化する。しかし、障壁に穴が開いていたり、低かったりすると半導体励起子は安定化せず、そこから緩和してしまう。従って障壁の状態は励起子の安定化のために非常に重要となる。

## 【0033】

第1発明及び第2発明は、さらに半導体励起子を安定化させて、三次非線形光学特性を向上させるために、有機基あるいはデンドリマーを、超解像膜を構成する半導体粒子の表面に共有結合させ、エネルギーの量子井戸構造の障壁をより完全にするものである。

## 【0034】

有機基あるいはデンドリマーを半導体粒子の表面に共有結合させると、それが高いエネルギー準位となり不純物準位や界面準位が形成されにくいため、エネルギーの量子井戸構造の障壁をより強固にすることができます。したがって半導体励起子がより安定化し、ひいては超解像膜の超解像特性を向上させることができます。

## 【0035】

次に、第3発明及び第4発明の作用について説明する。

## 【0036】

前述の如く、三次の非線形光学定数  $\chi^{(3)}$  は、大きければ大きいほど吸収飽和現象は顕著となる。この三次非線形光学定数  $\chi^{(3)}$  (3次の非線形感受率) は、半導体粒子の場合、遷移双極子モーメント(吸収)の大きさを  $\mu$ 、エネルギー準位の角振動数を  $\omega_0$ 、レーザー光の角振動数を  $\omega$ 、位相緩和(横緩和)定数(位相緩和時間の逆数)を  $\Gamma$ 、エネルギー緩和(縦緩和)定数(エネルギー緩和時間の逆数)を  $\gamma$ 、単位胞密度を  $N$  とすると、下記式(1)で表される。(固体物理, vol. 24, No. 11, (1989))

【数1】

$$\chi^{(3)} = \frac{-N\mu^4}{\omega - \omega_0 + i\Gamma} \left[ \frac{2\Gamma}{\gamma} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \Gamma^2} + \frac{2}{i\gamma} \left( \frac{1}{\omega_0 - \omega_1 - i\Gamma} + \frac{-1}{\omega_0 - \omega_1 + i\Gamma} \right) \right]$$

(1)

このとき  $\omega_0$  は粒径によって変化するため粒径分布が広いとレーザーの角振動数  $\omega$  とずれる粒子が多くなる。 $\omega$  と  $\omega_0$  の差が大きい粒子ほど  $\chi^{(3)}$  が小さくなり、全体としても  $\chi^{(3)}$  が小さくなる。従って、半導体粒子の粒径分布が狭くなると吸収飽和現象は顕著となる。

【0037】

特に、第3発明の如く、超解像膜を構成する半導体粒子の粒径分布の半値全幅が最多数粒径値以下であることにより、超解像特性が大きく向上する。

【0038】

また、第4発明の如く超解像膜を構成する半導体粒子の粒径分布の最多数粒径値が前記半導体粒子の励起子ボーア半径の4分の1倍以上1倍以下であることによっても超解像特性が大きく向上する。

【0039】

半導体励起子のボーア半径より大きい半導体粒子が多くなると、半導体励起子が半導体粒子の中央部分に存在するか障壁付近に存在するかでエネルギーが変化し、これによっても  $\omega_0$  が変わり、また障壁との衝突で位相が変わるため、高い超解像特性を示さない。逆に大きさが半導体励起子のボーア半径の4分の1より小さい半導体粒子が多くなると、半導体励起子の波動関数が半導体粒子をはみ出してしまい、周囲に存在する不純物準位にエネルギーが移動しやすく、位相緩和定数、エネルギー緩和定数が大きくなり、そのため  $\chi^{(3)}$  は小さくなる。

【0040】

次に第5発明の作用について説明する。

【0041】

前記したように、半導体粒子の三次非線形光学特性は位相の状態を含めて半導

体励起子が安定して存在することがその特性の向上につながる。一方、半導体励起子が安定な状態であるときは、半導体微粒子から励起子発光が観測され、また、発光寿命（エネルギー緩和時間と同じ）が長いという傾向がある。

#### 【0042】

したがって、第5発明の如く超解像膜に用いる半導体粒子として励起子発光が観測され、そのエネルギー緩和時間が50 psec以上であるものを用いることにより、顕著な吸収飽和現象を示す。上記した式（1）においてもエネルギー緩和時間（ $\gamma$ の逆数）が大きいほど三次非線形光学定数 $\chi^{(3)}$ が大きいことが示されている。

#### 【0043】

##### 【発明の実施の形態】

以下、光記録媒体の一例を挙げ、第1発明乃至第5発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0044】

第1発明乃至第5発明に係る光記録媒体の一例を示す概略図を図1に示す。

#### 【0045】

図1の光記録媒体1においては、ガラスあるいはプラスチックよりなる透明基板2上に超解像膜3が形成され、さらに前記超解像膜3上にA1などからなる反射膜4が形成されている。また、超解像膜3に接するよう放熱膜5が設けられていることが望ましい。前記記録媒体1の透明基板2には記録される情報に対応した凹凸パターンが透明基板2に記録されて記録層を構成している。記録された情報の再生は透明基板2側から再生光6を照射し、反射光を読み取ることにより行われる。

#### 【0046】

図1に示す光記録媒体1は反射光の変化を読み取ることにより情報が再生されるものであるが、例えば再生光6を照射し、透過光の変化を読み取ることにより情報が再生されるものであっても良い。

#### 【0047】

図1に示す記録媒体1は透明基板2が記録層を兼ねているが、本発明に係る記

録媒体の記録層は透明基板と別個に設けられているものであっても良い。また記録媒体の記録層に記録される情報に対応した記録パターンは図1に示す記録媒体1の如くの凹凸パターンのみならず、例えば、屈折率、反射率、吸収率等、光学特性の変化によるパターンであればよい。記録された情報の再生は記録パターンの種類に応じた方式を使用する。

## 【0048】

前記超解像膜3は少なくとも半導体粒子が透明なマトリックス材料中に分散されてなるものが0次元量子井戸構造により励起子の $\chi$ <sup>(3)</sup>が大きくなるため望ましい。半導体粒子を包囲するマトリックス材料としてはポリマーが望ましく、例えばポリメチルメタクリレート(PMMA)やポリスチレン、あるいは、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリアリレートなどを好適に用いることができるが、特に制約がない。しかし、融点が高く(例えば100℃以上)、半導体粒子を高濃度に含有できるものがよりよい。なお、ガラスは不純物準位等が多数存在するためにマトリックス材料としては好ましくない。

## 【0049】

前記半導体粒子は、CdS、CdSe、Cd<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>、ZnSe、ZnS、Zn<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>、Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S、Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se、GaN、Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N、ZnO、CuCl、HgI<sub>2</sub>、PbI<sub>2</sub>等(但し $x$ は混晶比であり、 $0 < x < 1$ である。)が挙げられる。次世代の光記録装置の光源の波長が350nm~450nmであることから、特にCdS、CdSe、Cd<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>、CuCl、GaNは励起子吸収が350~450nmに設定できるため望ましい。

## 【0050】

超解像膜3は光記録媒体1の記録層上に、半導体粒子、マトリックス材料及び溶媒の混合物をスピンドルコートし、乾燥することにより形成することが容易であり好ましい。そのため前記マトリックス材料は適度な厚さで塗布することが可能である程度に溶媒に溶解する必要がある。また、超解像膜はマトリックス及び半導体粒子を蒸着により形成しても良い。例えばマトリックスとしてテフロンは熱に強く良いがテフロンはスピンドルコートできない。この時は半導体粒子とともに蒸着

を行えば良い。

## 【0051】

超解像膜3において半導体粒子／マトリックスの濃度cは、0.002mol/L以上2000mol/L以下であることが望ましい。光学系の焦点深度の制限があるため、0.002mol/L未満であると定常の吸収量が少なく超解像が起こりにくく、2000mol/Lを超えると透過光量が少なく、十分な信号強度が得られない。より好ましい範囲は0.1mol/L以上100mol/L未満である。

## 【0052】

前記半導体粒子／マトリックスの濃度cは超解像膜の膜厚および吸光度との兼ね合いにおいてその値を決定することが望ましい。使用波長で例えば $1 \times 10^5$  L/mol・cmのモル吸光係数 $\epsilon$ の半導体粒子を仮定すると、膜厚dは焦点深度の深さを越えるため最大でも $5 \times 10^{-5}$  cmを超えることはなく、また、吸光度 $\alpha$ は0.01を下回ると十分な超解像効果は得られない。一方、十分弱い光強度（励起）領域すなわち線形領域では

$$\alpha = \epsilon \cdot c \cdot d$$

であるため濃度cは、0.01mol/L以上が必要ということになる。

## 【0053】

超解像膜3において半導体粒子含有膜の吸光係数 $\alpha$ は1000/cm以上2000000/cm以下の範囲であることが透過あるいは反射光量の変化を大きくする上で望ましい。但し、この時の超解像膜の厚みは10nmから100nm程度を想定している。また、この時の吸光係数 $\alpha$ の定義は入射光強度 $I_0$ 、出射光強度I、厚みdとすると、下記式(2)で表される。

## 【数2】

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha d}$$

(2)

このとき底はeではなく10である。

【0054】

超解像膜3において半導体粒子の位相緩和時間が $0.5 \text{ fsec}$  ( $f$ はフェムト;  $10^{-15}$ 、secは秒) 以下であることが三次非線形特性を大きくし超解像特性を向上させるため望ましい。

【0055】

なお、本明細書において半導体粒子の位相緩和時間は過渡縮退4光波混合法で測定したものである。

【0056】

この方法を用いて測定する位相緩和時間の測定装置を図2に示す。まずフェムト秒のパルス幅のモードロックレーザー51からのレーザー光をハーフミラー52でプロープ光54とパンプ光55との2つに分け、さらにその2つの光をレンズ57で集光し試料(超解像膜)58に集光する。試料58が三次非線形特性を持つと、三次非線形光学定数に起因するシグナル光59が発生する。二つのレーザー光の時間差を変えながらこのシグナル光を、アパーチャー60を介してディテクタ61でモニターする。2つのレーザー光の時間差を変える(すなわち例えばプロープ光に光遅延56を生じさせその遅延の程度を変化させる)には2つのレーザー光の光路長の差を変化させることにより行い、それはピエゾ素子を用いることにより制御する。空気中の光の速度は $3 \times 10^{-8} \text{ m/sec}$ であるので、位相緩和時間1fsecは $0.3 \mu\text{m}$ の光路長の変化に相当する。

【0057】

この方法においては最初の光の励起により半導体励起子において電子分極が起ころが、位相緩和時間 $\tau_2$ 後において、その位相が緩和していない成分と後から励起した電子との干渉によってシグナル光59が発生することを利用している。レーザー光のパルス幅が位相緩和時間より長い場合はレーザー光のパルス形からデコンボリューションで算出する。

【0058】

一方、図1に示す光記録媒体1において、反射膜4としては熱伝導率が $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の膜を用い、また超解像膜3に接するよう熱伝導率が $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の

放熱膜5を設け、前記超解像膜3の両面に接する膜が1W/m·K以上の熱伝導率を持つ放熱膜となるよう構成されていることが望ましい。

## 【0059】

超解像膜3のマトリックスがポリマーあるいは低分子有機化合物で構成されその熱伝導度はほぼ1以下である場合は、上記のような反射膜4及び放熱膜5を設けることにより超解像膜3の両面に熱伝導度が1W/m·K以上の放熱膜を接触させることになり、熱放熱現象が生じ、超解像膜3劣化を低減することができる。放熱膜の熱伝導度は高ければ高いほど良く、特に10W/m·K以上の放熱膜は効果が高い。特に1W/m·K以上の放熱膜としては具体的にはアルミニウム薄膜、金薄膜、銅薄膜、チッ化アルミニウム、チッ化ゲルマニウムなどが特に望ましい。

## 【0060】

放熱膜の厚さは1nm～100nmの範囲であることが放熱の効率及び、光記録媒体の全膜が焦点深度以内になる必要から望ましい。

## 【0061】

以下に第1発明についてさらに説明する。

## 【0062】

第1発明において、半導体粒子に共有結合させる有機基は、エネルギー準位の高い有機基が望ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、シアノ基、水酸基などが挙げられる。前記有機基は極性の小さい物が良く、特にアルキル基が有効である。前記有機基としては電子吸引性基又は電子供与性基が含まれてないものが障壁のエネルギー準位が高いため望ましい。

## 【0063】

なお、第1発明に係る半導体粒子を用いて超解像膜を構成する際に使用するマトリックス、すなわち半導体粒子を包囲するポリマーは、主鎖の折れ曲がり等により、不純物準位が形成される恐れがあるため、半導体粒子に結合する有機基とマトリックス、すなわち半導体粒子を包囲するポリマーとは共有結合されていないことが望ましい。

## 【0064】

第1発明に係る半導体粒子は、その合成時に粒子径を一定にして半導体粒子の粒径分布を均一にする作用もあり、それによっても吸収飽和現象をより顕著に生じせしめることができる。

【0065】

少なくとも表面に有機基を共有結合した半導体粒子を得るには、例えば、(F. Gindele et. al., Appl. Phys. Lett. 71, 2181 (1997)、K. Sooklal, et. al., Adv. Mater. 10, 1083 (1998)、N. Herron, et. al., J. Am. Chem. Soc. 112, 1322 (1990)、D. L. Ou, et. al., Phy. Chem. Glasses., 39, 154(1998))等に記載された方法で、半導体粒子を化学的に合成する手法が望ましい。

【0066】

第1発明に係る超解像膜は、半導体粒子の粒径（有機基を含まない）の分布の半値全幅が最多数粒径値以下であることが、超解像特性の向上のためより望ましい。

【0067】

また、第1発明に係る超解像膜は、半導体粒子の粒径（有機基を含まない）分布の最多数粒径値が前記半導体粒子の励起子ボーア半径の4分の1倍以上1倍以下であることが超解像特性の向上のため望ましい。

【0068】

次に第2発明についてさらに説明する。

【0069】

第2発明において、半導体粒子に共有結合させるデンドリマーとは、枝分かれ構造を有する複数の有機基が樹枝状に結合してなる構造を有する樹枝状分子である。

【0070】

第2発明に係る半導体粒子の一例を示す概略図を図3に示す。半導体粒子21表面はデンドリマー22で被覆されている。デンドリマー22は半導体粒子21表面に共有結合により結合している。

【0071】

デンドリマー22は、例えば核となる半導体粒子21に共有結合される基本単

位である枝分かれ構造（例えばY字型）を有する有機基の手に、枝分かれ構造（例えばY字型）の有機基が結合し、さらにその枝分かれ構造（例えばY字型）の有機基の手に次の枝分かれ構造（例えばY字型）の有機基が結合する、というように枝分かれ構造を有する複数の有機基が樹枝状に結合している構造（樹枝状構造）を有する樹枝状分子からなる。

## 【0072】

前記樹枝状分子は、具体的にはHawker,C.J. et al; J.Chem.Soc., Commun., 1990年, 1010頁、Tomalia,D.A. et al; Angew.Chem.Int.Ed. Engl., 29巻, 138頁(1990)、Hawker,C.J. et al; J.Am.Chem.Soc., 112巻, 7638頁(1990)、Frechet,J.M.J.; Science, 263巻1710頁(1994)、あるいは柿本正明; 化学, 50巻, 608頁(1995)等の文献に詳述されているデンドリマーに代表される概念である。より厳密に定義すればフォーカルポイントすなわち分岐の開始点が特定でき、該フォーカルポイントから分子末端に向かって分子鎖をたどった場合にフォーカルポイント以外の分岐点を最低一つ通過する分子末端が最低1つ存在する分子構造である。また、フォーカルポイントとは、ここでは樹枝状分子の基本となるフラクタル構造の原点を示す。

## 【0073】

第2発明における半導体粒子において半導体粒子は前記デンドリマーに共有結合にて結合している。それにより外部環境により分解しにくく安定であり場合によつてはエネルギー移動しやすくなる。また、前記樹枝状分子からなるデンドリマーは、半導体粒子を均一な膜厚で包囲することができるため、合成時に半導体粒子同士で粒径を一定にすることができます。

## 【0074】

第2発明に係る半導体粒子は例えば下記の第一～第三の方法にて製造することができます。

## 【0075】

すなわち第一の方法は、半導体粒子が生成する溶液中に半導体粒子と反応しうる原子を有する樹枝状構造を有する有機化合物を共存させつつ生成反応を生じせしめる方法である。

## 【0076】

また、第二の方法は、樹枝状構造を有しない有機化合物を目的半導体分子に有機結合により修飾させ、しかる後にその修飾分子をハロゲン化などの手法で活性化させ樹枝状構造を成長させていく方法である。

## 【0077】

また、第三の方法は、あらかじめ半導体粒子を合成した後に、半導体粒子と反応しうる原子を有する樹枝状構造を有する有機化合物を共存させ、半導体粒子の修飾を行う方法である。

## 【0078】

上記第一～第三の方法のうち第一の方法が簡便であるため望ましい。

## 【0079】

前記樹枝状構造を有する有機化合物は半導体粒子と反応しうる原子を有する樹枝状有機化合物であればいかなる物でも構わないが、フォーカルポイントに半導体粒子と反応しうる元素を安定に導入されていることが望ましい。そのためには、いわゆるコンバージェント法により合成されたデンドロンを用いる事が好ましく、具体的には、「DENDRITIC MOLECULES : CONCEPTS SYNTHESES PERSPECTIVES 著者:NEWKOME,G.R.;MOOREFIELD,C.N.;VOGTLE,M.F. 発行所:VCHYY: 発行年:1996 発行国:ドイツ IS:ISBN:3-527-29325-6に示されるような化合物が挙げられる。

## 【0080】

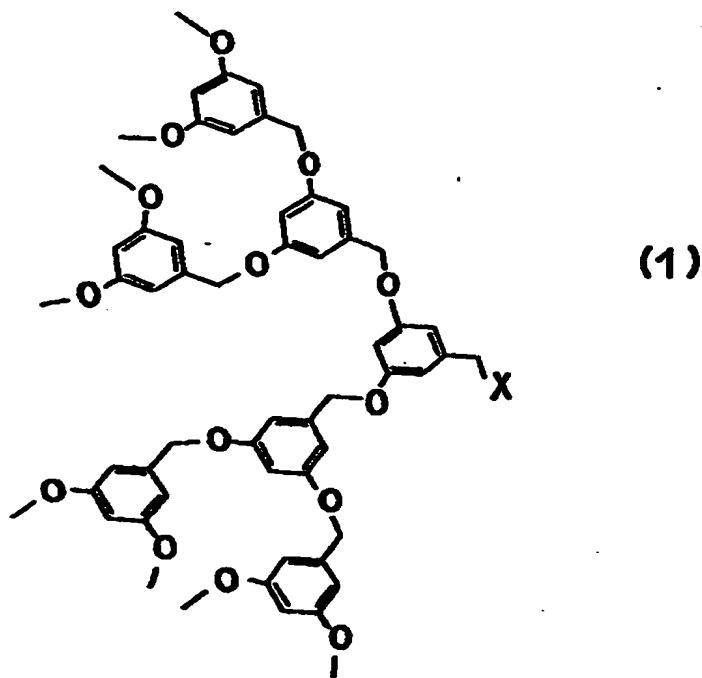
より具体的には下記に示す化学式（1）あるいは化学式（2）に示す構造を有する化合物が本発明の作用を得る上で特に望ましい。

## 【0081】

化学式（1）および化学式（2）に示す構造を説明すると、化学式（1）に示す化合物はオキシベンジレン単位が2叉分岐した単位を繰り返すフラクタル構造を有しており、オキシベンジレンの3世代構造とみなすことができる。同じフラクタル構造の繰り返しで第5世代まで構成したものが化学式（2）に示す化合物である。これらの構造以外にこれらの化合物のベンジレンに有機基が置換した構造又は2叉分岐の代わりにピロガロール誘導体を3叉分岐の繰り返し単位として導入してもかまわない。また、最外郭構造は化学式（1）及び化学式（2）では

メチル基で修飾されているが、必要に応じていかなる有機基を導入してもかまわ  
ない。

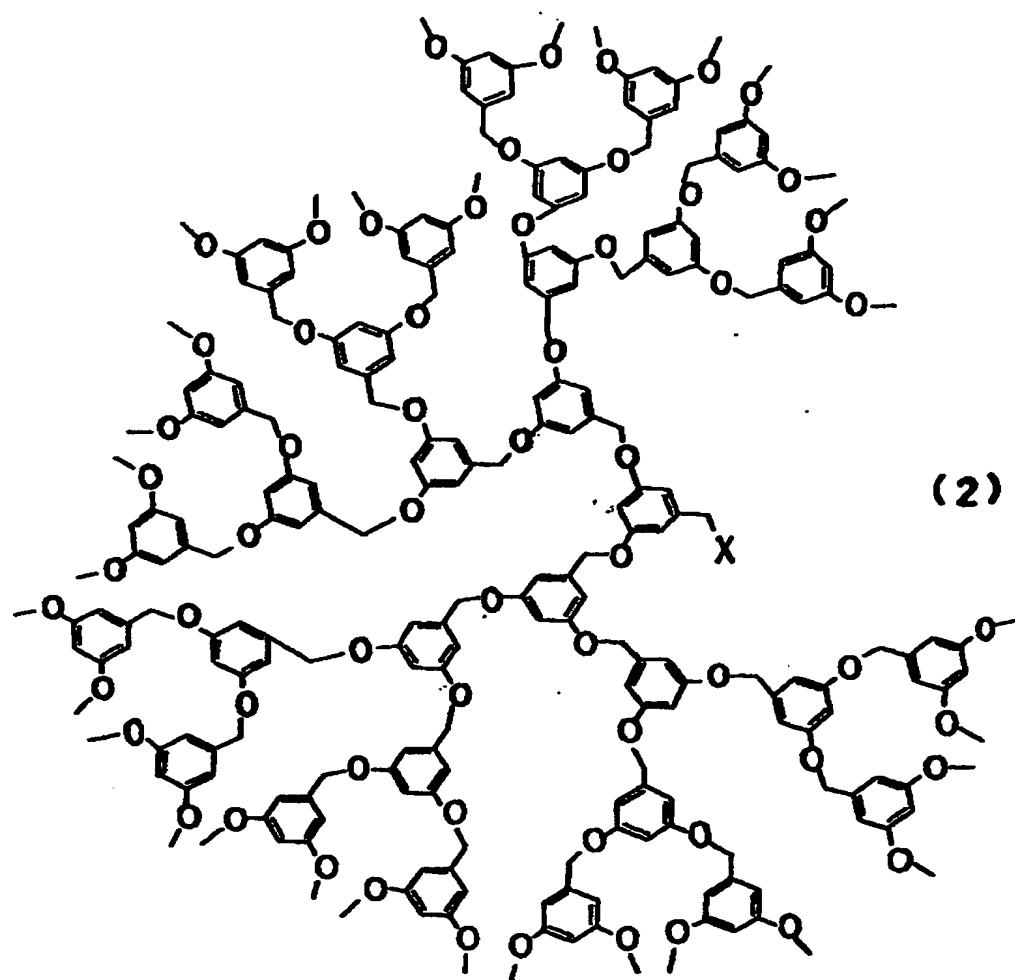
【化1】



(ただしXは一価の基)

上記Xは半導体粒子と反応性を有するものならいかなるものでもかまわない。  
具体的には水酸基、ハロゲン、SH、SeHなどが挙げられる。

【化2】



(ただしXは一価の基)

上記Xは半導体粒子と反応性を有するものならいかなるものでもかまわない。  
具体的には水酸基、ハロゲン、SH、SeHなどが挙げられる。

【0082】

さらに前記樹枝状構造を有する有機化合物は繰返し周期が3世代以上である事が中心半導体粒子間の距離を保つ上で望ましい。

【0083】

第2発明に係る超解像膜は、半導体粒子の粒径（デンドリマーを含まない）の分布の半值全幅が最多数粒径値以下であることが、超解像特性の向上のためより望ましい。

【0084】

また、第2発明に係る超解像膜は、半導体粒子の粒径（デンドリマーを含まない）分布の最多数粒径値が前記半導体粒子の励起子ボーア半径の4分の1倍以上1倍以下であることが超解像特性の向上のため望ましい。

【0085】

以下に第3発明についてさらに説明する。

【0086】

第3発明において、半導体粒子の粒径分布の半値全幅は、最多数粒径値以下である。さらに粒径分布の半値全幅は最多数粒径値の2分の1の範囲であることが励起子が安定化するため望ましい。

【0087】

第3発明に係る粒径分布が一定範囲の半導体粒子を得るには、いかなる方法であっても良いが、例えば第1発明あるいは第2発明に係る半導体粒子を得る方法と同様にして、半導体粒子を化学的に合成する方法が挙げられる。また、蒸着などによる気相合成で得られるものであっても良い。

【0088】

第3発明に係る超解像膜においては、半導体粒子の粒径分布の最多数粒径値が前記半導体粒子の励起子ボーア半径の4分の1倍以上1倍以下であることが望ましい。

【0089】

以下に第4発明についてさらに説明する。

【0090】

第4発明において、半導体粒子の粒径分布の最多数粒径値が前記半導体粒子の励起子ボーア半径の4分の1倍以上1倍以下である。半導体粒子の50（体積）%以上が前記半導体粒子の励起子ボーア半径の4分の1倍以上1倍以下の粒径を有することが望ましい。さらに前記半導体粒子の励起子ボーア半径の4分の1倍以上1倍以下の粒径を有する半導体粒子は70（体積）%以上であることがより望ましい。さらに望ましくは、さらに前記半導体粒子の励起子ボーア半径の2分の1以上1以下の範囲にある半導体粒子が80（体積）%以上であることが望ま

しい。

【0091】

第4発明に係る半導体粒子を得るには、いかなる方法であっても良いが、例えば第1発明あるいは第2発明に係る半導体粒子を得る方法と同様にして、半導体粒子を化学的に合成する方法が挙げられる。また、その他蒸着など気相合成で得られるものであっても良い。

【0092】

第4発明に係る超解像膜においては、半導体粒子の粒径分布の半値全幅は、最多数粒径値以下であることが望ましい。

【0093】

次に第5発明についてさらに説明する。

【0094】

第5発明に係る半導体粒子は、励起子発光が観測されるものを使用する。励起子発光の観察は分光蛍光光度計あるいは分光器、光電子増倍管のシステム等の方法で行う。

【0095】

また、第5発明に係る半導体粒子は、エネルギー緩和時間が50 psec以上であるものを使用する。さらに前記エネルギー緩和時間が500 psec以上であるものがより好ましい。

【0096】

なお、本明細書において半導体粒子のエネルギー緩和時間はストーカカメラあるいは時間分解単一光子係数法で測定したものである。

【0097】

【実施例】

(実施例1)

〈半導体粒子の合成〉

F.Gindele et. al., Appl. Phys. Lett. 71, 2181 (1997)の方法と類似の方法で以下のようにCdSナノ結晶を生成した。

【0098】

まず、カドミウムアセテイトダイハイドレイトをリフラックスし、カドミウムエトキシアセテイトを作製した。それを乾燥し、カドミウムを含む前駆体の粉末を得た。この粉末を2-ブトキシエタノール中に溶かし、さらにアミノプロピルトリエトキシシラン(AMEO)を加えた。その後、アルゴンガス雰囲気下でビス(トリメチルシリル)サルファイドを加えリフラックスを行い、半導体粒子を含む組成物を得た。

#### 【0099】

この組成物は、半導体粒子としての、前記AMEOが表面に共有結合したCdSナノ結晶と、マトリックスとしての、AMEOからなるものであった。

#### 〈超解像膜の形成〉

前記組成物を石英ガラス上に薄く塗布して厚さ100nmの超解像膜を形成した。

#### 〈粒径分布の測定〉

前記半導体粒子の最多数粒径値(粒径は共有結合したAMEOを含まない)を透過型電子顕微鏡(TEM)で測定したところ、3nmであった。また、半値全幅を測定したところ3.2nmであった。

#### 〈吸収スペクトルの測定〉

前記超解像膜の吸収スペクトルを分光光度計で測定した結果、励起子吸収ピークは約400nmであった。

#### 〈吸収飽和現象の有無の測定〉

つぎに前記超解像膜について、吸収飽和現象の有無を測定した。

#### 【0100】

測定は、波長400nmのQスイッチパルスYAGレーザー-Ti:サファイアレーザー-SHGの光を前記超解像膜に照射し、透過率を測定することにより行った。

#### 【0101】

図4は実施例1に係る超解像膜の透過率の入射光強度依存性を示す特性図である。パワー密度 $100\text{ kW/cm}^2$ (k:キロ $10^3$ )の光を照射したところ、透過率は約10%であった。パワー密度を $1\text{ MW/cm}^2$ に上げたところ透過率

が13%になり、入射光強度が強くなるに従って透過率が上昇するのを確認しこの膜が吸収飽和特性を有していることを確認した。

【0102】

表1に、実施例1に係る超解像膜における半導体粒子の半導体の種類、半導体粒子に結合する有機基、半導体粒子の最多数粒径、超解像膜の吸収スペクトルの吸収波長、マトリックスの種類、及び吸収飽和現象の有無の測定における光源の種類及び波長、超解像膜におけるパワー密度 $100\text{ kW/cm}^2$ 、 $1\text{ MW/cm}^2$ のときの透過率を示す。

【表1】

超解像膜の特性						吸収飽和現象の有無の測定結果		
組成	半導体粒子		励起子 吸収比 <sup>2</sup> - $\rightarrow$		光源 (波長)	透過率 (%) <100kW/cm <sup>2</sup> >	透過率 (%) <1MW/cm <sup>2</sup> >	
	種類	結合した 有機基	最多数粒径	半值全幅				
実施例 1	CdS	AMEO	3nm	3.2nm	400nm AMEO	Q $\lambda 1470\text{nm}$ YAG レーザー- THG (波長 400nm)	10% 13%	
実施例 2	CdS	AMEO	3nm	2.8nm	400nm AMEO	同上 (波長 400nm)	10% 16%	
実施例 3	ZnS	AMEO	1.5nm	1.2nm	280nm AMEO	Q $\lambda 1470\text{nm}$ YAG レーザー- SHG・色素レーザー-SHG (波長 280nm)	10% 16%	
比較例 1	CdS	なし	5nm	6nm	500nm 付 近にショ ルダー	SiO <sub>2</sub> THG・色素レーザー- (波長 500nm)	光強度の変化に従い透過率が変化する 吸収飽和現象は観測できなかった。	

(実施例2)

&lt;半導体粒子の合成&gt;

実施例1においてビス（トリメチルシリル）サルファイドを加える時、容器をドライアイス／エタノールで冷却し、ビス（トリメチルシリル）サルファイドを加えた後、十分攪拌してから温度を165℃±0.5℃に制御してリフラックスを行なう以外は実施例1と同様にして半導体粒子を含む組成物を得た。

## 【0103】

この組成物は、半導体粒子としての前記AMEOが表面に共有結合したCdSナノ結晶と、マトリックスとしてのAMEOからなるものであった。

## 【0104】

その後、実施例1と同様に＜粒径分布の測定＞、＜超解像膜の形成＞、＜吸収スペクトルの測定＞、＜吸収飽和現象の有無の測定＞を行った。その結果を表1に併記する。

## （実施例3）

## &lt;半導体粒子の合成&gt;

実施例1において原料のカドミウムアセテイトダイハイドレイトの代りにジンクアセテイトダイハイドレイトを用いた以外は実施例1と同様にして半導体粒子を含む組成物を得た。

## 【0105】

この組成物は、半導体粒子としての前記AMEOが表面に共有結合したZnSナノ結晶と、マトリックスとしてのAMEOからなるものであった。

## 【0106】

その後、実施例1と同様に＜粒径分布の測定＞、＜超解像膜の形成＞、＜吸収スペクトルの測定＞、＜吸収飽和現象の有無の測定＞を行った。その結果を表1に併記する。

## （比較例1）

## &lt;半導体粒子および超解像膜の形成&gt;

バルクのCdS及びSiO<sub>2</sub>を石英ガラス上に同時スパッタリングした。スパッタリングパワーはCdSが200W、SiO<sub>2</sub>が500W、スパッタレートはCdSが4.5nm/min、SiO<sub>2</sub>は3.8nm/minであった。

## 【0107】

この結果、石英ガラス上にマトリックスとしてのSiO<sub>2</sub>と半導体粒子としてのCdSナノ結晶からなる厚さ300nmの超解像膜を得た。

## 【0108】

その後、実施例1と同様に＜粒径分布の測定＞、＜吸収スペクトルの測定＞、＜吸収飽和現象の有無の測定＞を行った。その結果を表1に併記する。

## 【0109】

実施例1、実施例2、実施例3と、比較例1との対比により第1発明に係る超解像膜は顕著な飽和吸収特性を示し、優れた超解像特性を示すことがわかる。

## 【0110】

実施例2、実施例3と、実施例1、比較例1との対比により、第3発明に係る超解像膜は顕著な飽和吸収特性を示し、優れた超解像特性を示すことがわかる  
(実施例4)

## &lt;半導体粒子の合成&gt;

原料のビス(トリメチルシリル)サルファイドの代わりにビス(トリメチルシリル)セレナイトを用い、2-ブトキシエタノールの代わりにエタノールを用いた以外は実施例1と同様にして半導体粒子を含む組成物を得た。合成時には温度制御は行わなかった。

## 【0111】

この組成物は、半導体粒子としての前記AMEOが表面に共有結合したCdSeナノ結晶と、マトリックスとしてのAMEOからなるものであった。

## 【0112】

その後、実施例1と同様に＜超解像膜の形成＞、＜粒径分布の測定＞、＜吸収スペクトルの測定＞、＜吸収飽和現象の有無の測定＞を行った。その結果を表2に記載する。但し、CdSeの励起子ボーラ半径は4.9nmである。

【表2】

超解像膜の特性						吸収飽和現象の有無の測定結果		
半導体粒子			励起子	トリック	光源 (波長)	透過率 <100kW/cm <sup>2</sup> >	透過率 <1MW/cm <sup>2</sup> >	
組成	粒度分布	吸収比 <sup>a</sup>						
種類	結合した 有機基	最多数粒径 ボーア半径に 対する比						
実施例 4	CdSe	AMEO 1.6nm	0.3	405nm AMEO CW Tiサフアレーザー-第 二高周波 (波長 405nm)	CW Tiサフアレーザー-第 一高周波 (波長 405nm)	1.0%	1.6%	
比較例 2	CdSe <sub>0.1</sub> Se <sub>0.9</sub>	なし 1.0nm	0.21	400nm PMMA (波長 400nm)	同上 (波長 400nm)	1.0%	1.3%	
実施例 5	CdSe <sub>0.1</sub> Se <sub>0.9</sub>	なし 1.3nm	0.28	418nm PMMA (波長 418nm)	同上 (波長 418nm)	1.0%	1.6%	
比較例 3	CdSe	なし 6.5nm	1.32	640nm PMMA (波長 640nm)	YAG-SHG・色素レーザー- PMMA (波長 640nm)	1.0%	1.3%	
比較例 4	CdSe <sub>0.6</sub> Se <sub>0.4</sub>	AMEO 1nm	0.20	400nm PMMA CW Tiサフアレーザー-第 二高周波 (波長 400nm)	CW Tiサフアレーザー-第 一高周波 (波長 400nm)	1.0%	1.4%	
比較例 6	CdSe <sub>0.6</sub> Se <sub>0.4</sub>	なし 0.85nm	0.24	405nm SiO <sub>2</sub> (波長 405nm)	同上 (波長 405nm)	光強度の変化に従い透過率が変化 する吸収飽和現象は観測できなか った。		

(実施例5, 比較例2)

## &lt;半導体粒子の用意&gt;

半導体粒子として比較例2、実施例5の2種のCdS<sub>0.1</sub>Se<sub>0.9</sub>ナノ結晶を用意した。

## &lt;超解像膜の形成&gt;

比較例2と実施例5のそれぞれの半導体粒子をPMMAに分散し、スピンドルコートすることにより厚さ100nmの超解像膜を形成した。

## 【0113】

比較例2と実施例5のそれぞれの半導体粒子について、実施例1と同様に、<粒径分布の測定>、<吸収スペクトルの測定>を行った。その結果を表2に併記する。但し、CdS<sub>0.1</sub>Se<sub>0.9</sub>の励起子ボーア半径は4.7nmである。

## &lt;発光スペクトルの測定&gt;

また、比較例2と実施例5のそれぞれの半導体粒子について分光蛍光光度計によって発光スペクトルを取得した。その結果を図5に示す。比較例2（最多数粒径1.0nm）では不純物準位の発光が観測され、励起子のエネルギーが不純物準位に流れていることがわかる。実施例5（最多数粒径1.3nm）ではそのような現象はみられなかった。これは励起子波動関数の染み出しが比較例2の半導体粒子では大きいため、波動関数がナノ結晶の外部の不純物準位に引っかかっていると思われる。

## 【0114】

その後実施例1と同様に<吸収飽和現象の有無の測定>を行った。その結果を表2に併記する。

## (比較例3)

## &lt;半導体粒子の合成&gt;

比較例3としてC. B. Murray, J. Chem. Soc., 115, 8706 (1993) と同様の方法でCdSeナノ結晶を作製した。

## &lt;超解像膜の形成&gt;

CdSナノ結晶を抽出し、PMMA／乳酸エチル中に分散し、スピンドルコートすることによりPMMAをマトリックスとした超解像膜を形成した。

## 【0115】

その後、実施例1と同様に<粒径分布の測定>、<吸収スペクトルの測定>、<吸収飽和現象の有無の測定>を行った。その結果を表2に記載する。但し、CdSeの励起子ボーア半径は4.9nmである。

(比較例4)

<半導体粒子の合成>

実施例1においてビス(トリメチルシリル)サルファイドをビス(トリメチルシリル)セレナイトに、2-ブトキシエタノールをメタノールに代え、さらにビス(トリメチルシリル)セレナイトを混合する時の温度を約5°Cにする以外は実施例1と同様にして半導体粒子を含む組成物を得た。

【0116】

この組成物は、半導体粒子としての前記AMEOが表面に共有結合したCdSeナノ結晶と、マトリックスとしてのAMEOからなるものであった。

【0117】

その後、実施例1と同様に同様に<粒径分布の測定>、<超解像膜の形成>、<吸収スペクトルの測定>、<吸収飽和現象の有無の測定>を行った。その結果を表2に記載する。但し、CdSeの励起子ボーア半径は4.9nmである。

(実施例6、比較例5)

実施例4の超解像膜を形成した図1に示す光記録媒体を作製した。記録媒体1は、ポリカーボネートよりなる透明基板2上に前記超解像膜3を形成し、さらに前記超解像膜3上に80nmの厚さのアルミニウムからなる反射膜4が形成されている。ただし、放熱膜5は形成しなかった。この記録媒体1においては情報は片面に凹凸パターンを形成することにより記録されておりその凹凸パターンの隣接するトラック間のトラックピッチは0.4μmであった。ここでクロストークはトラックピッチあるいはマークピッチがレーザー光スポットと比較して小さい場合に起こるが、一般にトラックピッチの方がマークピッチより短い。

【0118】

次に、この光記録媒体に再生光6を透明基板2側から照射し、反射光を読み取ることにより記録媒体1に記録された情報を再生した。この時のレンズのN.A.は0.6、使用波長λは405nmを使用した。超解像膜3がない場合のピッ

ト上でのレーザー光の集光径は約0.7μmである。またレーザー光のパワーは3mW、線速は10m/sとした。その結果、正確に情報を再生することができた。

#### 【0119】

一方、比較例5として超解像膜3が形成されていない以外は条件が同じ光記録媒体を別途用意し、同様に再生光を照射しこの光記録媒体に記録された情報を読み取ったところクロストークが起こり、正確に信号を読み取ることができなかつた。

#### (比較例6)

超解像膜3として以下のものを使用した以外は、実施例6と同様にして光記録媒体を作製し、およびこの光記録媒体の情報の読み取りを行った。

#### 【0120】

超解像膜3はバルクのCdS<sub>0.6</sub>Se<sub>0.4</sub>とSiO<sub>2</sub>を石英ガラス基板上に同時スパッタリングした。スパッタリングパワーはCdS<sub>0.6</sub>Se<sub>0.4</sub>が200W、SiO<sub>2</sub>が500W、スパッタレートはCdS<sub>0.6</sub>Se<sub>0.4</sub>が4.5nm/min、SiO<sub>2</sub>は3.8nm/minである。この結果、石英ガラス上にマトリックスとしてのSiO<sub>2</sub>と半導体粒子としてのCdS<sub>0.6</sub>Se<sub>0.4</sub>ナノ結晶からなる厚さ300nmの超解像膜を得た。

#### 【0121】

この超解像膜における半導体粒子に対し実施例1と同様に<粒径分布の測定>を行った結果を表2に示す。

#### 【0122】

この膜に関し、実施例1と同様に<吸収飽和現象の有無の測定>したところ、発光は観測できず、また、実施例1のような光強度の変化に従い透過率が変化することは観測できなかつた。

#### 【0123】

さらに、この光記録媒体の読み取りにあたっては、クロストークが起こり、正確に信号を読み取ることができなかつた。

#### 【0124】

実施例4～6、比較例2～6との対比により第4発明に係る超解像膜は顯著な飽和吸収特性を示し、優れた超解像特性を示すことがわかる。

(実施例7)

F. Gindele et. al., Appl. Phys. Lett. 71, 2181 (1997)の方法と類似の方法で以下のように  $CdS_{0.6}Se_{0.4}$  ナノ結晶を生成した。

【0125】

まず、カドミウムアセテイトダイハイドレイトをリフラックスし、カドミウムエトキシアセテイトを作製した。それを乾燥し、カドミウムを含む前駆体の粉末を得た。この粉末をエタノール中に再び溶かした。アルゴンガス雰囲気下でビス(トリメチルシリル)サルファイドとビス(トリメチルシリル)セレナイトを[6モル:4モル]の比で加え、加熱及び乳酸エチルへの溶媒置換を行い半導体粒子として  $CdS_{0.6}Se_{0.4}$  ナノ結晶を含む溶液を得た。

【0126】

前記半導体粒子には表面上にエチル基が結合している。

<超解像膜の形成>

これに分子量75000のPMMAを溶解した。この時の  $CdS_{0.6}Se_{0.4}$  ナノ結晶、PMMAの重量比は、厚さ100nmの超解像膜を形成し、405nmの波長の光を照射したとき透過率が10%となる濃度になる様にした。この溶液を用い石英ガラス基板に超解像膜を厚さが約100nmになるようスピノコートした。その結果  $CdS_{0.6}Se_{0.4}$  含有PMMA膜が作製できた。

【0127】

その後、実施例1と同様に<粒径分布の測定>、<吸収スペクトルの測定>、<吸収飽和現象の有無の測定>を行った。その結果を表3に記載する。

【表3】

超解像膜の特性				吸収飽和現象の有無の測定結果			
半導体粒子		励起子 吸収ピーク		光源 (波長)		通過率 (%)	
種類	組成	結合した 有機基	粒径分布	最多粒径の ボーア半径に 対する比		<100kW/cm <sup>2</sup> >	<1MW/cm <sup>2</sup> >
実施例 7	Cd <sub>0.4</sub> Sn <sub>0.4</sub>	エチル基	0.85nm	0.24	405nm PMMA CW Tiサファイア- ガ-の第2高調波 (波長405nm)	8%	30%
実施例 9	CdS	デンドリ マー	3.4nm	—	360nm デンド リマー (波長360nm)	10%	13%
実施例 10	CuCl	なし	6nm	—	385nm NaCl 同上 (波長385nm)	10%	16%
					<0.6W/cm <sup>2</sup> >	<500kW/cm <sup>2</sup> >	<500kW/cm <sup>2</sup> >

なお、この半導体粒子は、混晶比で計算すると励起子ボーア半径は3.6nmである。この超解像膜の超解像効果を調べるために、レーザービームの幅がどのく

らい狭まっているか測定したところ、約25%狭まっていることが確認された。

(実施例8、比較例7)

実施例7の超解像膜を形成した図1に示す光記録媒体を作製した。記録媒体1は、ポリカーボネートよりなる透明基板2上に前記超解像膜3を形成し、さらに前記超解像膜3上に80nmの厚さのアルミニウムからなる反射膜4が形成されている。ただし、放熱膜5は形成しなかった。この記録媒体1においては情報は片面に凹凸パターンを形成することにより記録されておりその凹凸パターンの隣接するトラック間のトラックピッチは0.35μmであった。ここでクロストークはトラックピッチあるいはマークピッチがレーザー光スポットと比較して小さい場合に起こるが、一般にトラックピッチの方がマークピッチより短い。

【0128】

次に、この光記録媒体に再生光6を透明基板2側から照射し、反射光を読み取ることにより記録媒体1に記録された情報を再生した。この時のレンズのN.A.は0.6、使用波長λは405nmを使用した。超解像膜3がない場合のピット上でのレーザー光の集光径は約0.7μmである。またレーザー光のパワーは3mW、線速は10m/sとした。その結果、正確に情報を再生することができた。

【0129】

一方、比較例7として超解像膜3が形成されていない以外は条件が同じ光記録媒体を別途用意し、同様に再生光を照射しこの光記録媒体に記録された情報を読み取ったところクロストークが起こり、正確に信号を読み取ることができなかった。

(実施例9)

K. Sooklal, et. al., *Adv. Mater.* 10, 1083 (1998) と同様の方法でデンドリマー(スターバースト(PAMAM(ポリアミノアミン)))と共有結合する半導体粒子であるCdSを作製した。溶媒はメタノール、pH11.8とした。

【0130】

その後、実施例1と同様に<粒径分布の測定>、<超解像膜の形成>、<吸収スペクトルの測定>、<吸収飽和現象の有無の測定>を行った。その結果を表3

に併記する。

【0131】

実施例9と比較例1との対比により第2発明に係る超解像膜は顕著な飽和吸収特性を示し、優れた超解像特性を示すことがわかる。

(実施例10)

CuClはNaCl中でナノ結晶を形成することが知られている。NaCl中に最多数粒径6nmのCuClナノ結晶からなる半導体粒子を形成した。

【0132】

実施例1と同様に<吸収スペクトルの測定>を行い、この半導体粒子の吸収ピーク波長を測定したところ、385nmであった。また、この半導体粒子を温度77Kで発光を分光蛍光光度計で測定したところ励起子発光が確認された。また、エネルギー緩和時間をストーカーで測定したところ、約200psであった。

<超解像膜の形成>

この半導体粒子を用いて以下のように石英ガラス基板上にCuClをドープしたNaClを結晶成長させ、熱処理して超解像膜を作製した。

【0133】

光源としてCW Ti : サファイアレーザーの第二高調波（波長385nm）を用い、温度77Kで、実施例1と同様にして<吸収飽和現象の有無の測定>を行なったところ0.6W/cm<sup>2</sup>での透過率は10%であったが、500kW/cm<sup>2</sup>にしたところ透過率は約50%と上がった。

【0134】

実施例10と比較例1との対比により第5発明に係る超解像膜は顕著な飽和吸収特性を示し、優れた超解像特性を示すことがわかる

【0135】

【発明の効果】

以上述べたごとく、本発明によれば、超解像膜の吸収飽和特性、ひいては超解像特性の向上が図られ記録密度の増大が図られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 第1発明乃至第5発明に係る光記録媒体の一例を示す概略図。

【図2】 位相緩和時間の測定装置を示す概略図。

【図3】 第2発明に係る半導体粒子を示す概略図。

【図4】 実施例1に係る超解像膜の透過率の入射光強度依存性を示す特性図。

【図5】 実施例5と実施例6の半導体粒子の発光スペクトル。

【図6】 超解像法を示す概念図。

【符号の説明】

1 …光記録媒体

2 …透明基板

3 …超解像膜

4 …反射膜

5 …放熱膜

6 …再生光

1 1 …記録ピット

1 2 …記録層

1 3 …光記録媒体

1 4 …超解像膜

1 5 …レーザー光ビーム

5 1 …モードロックレーザー

5 2 …ハーフミラー

5 3 …ミラー

5 4 …プローブ光

5 5 …パンプ光

5 6 …光遅延

5 7 …レンズ

5 8 …試料（超解像膜）

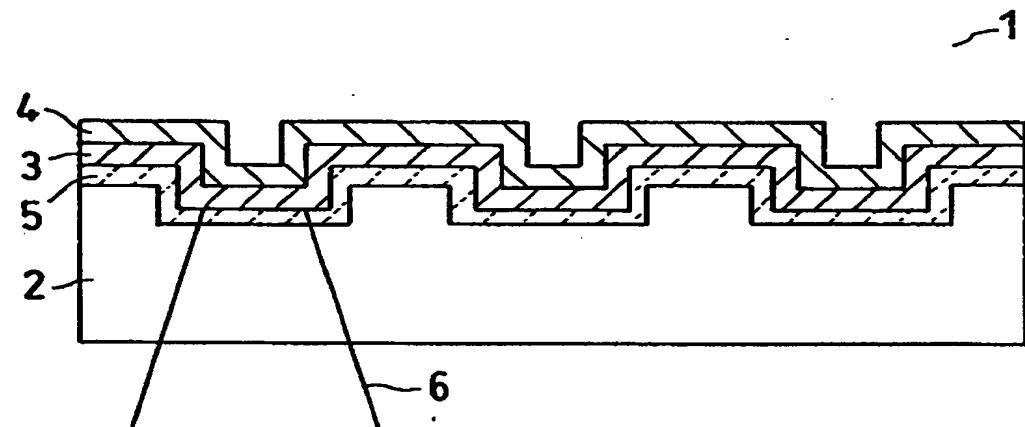
5 9 …シグナル光

6 0 …アパーチャー

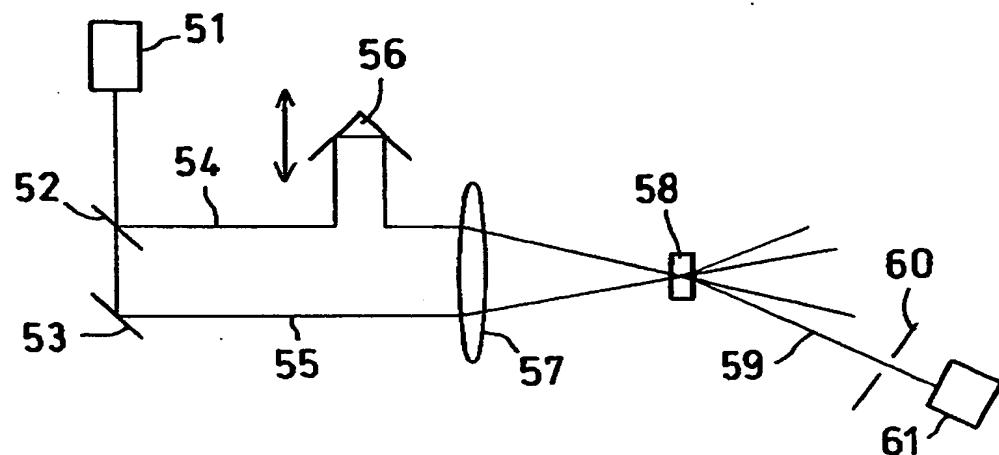
6 1 …ディテクタ

【書類名】 図面

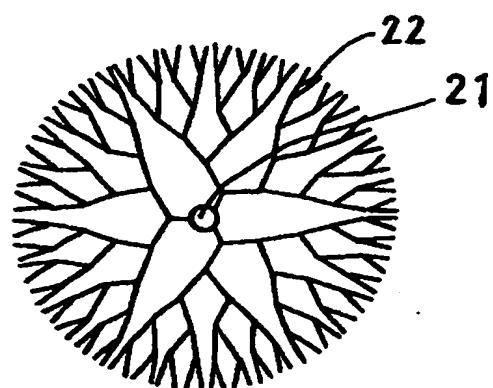
【図1】



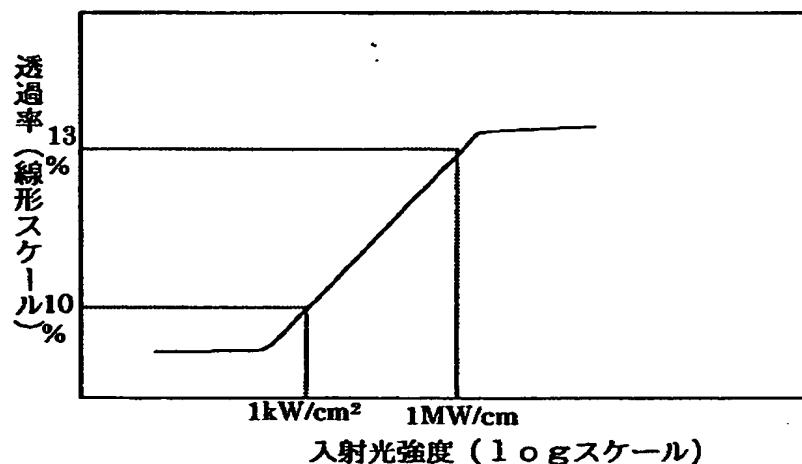
【図2】



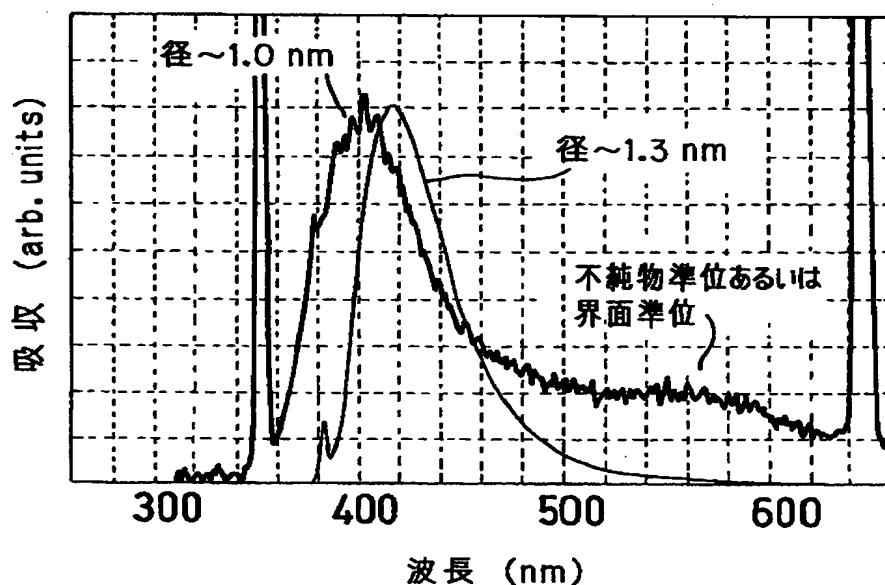
【図3】



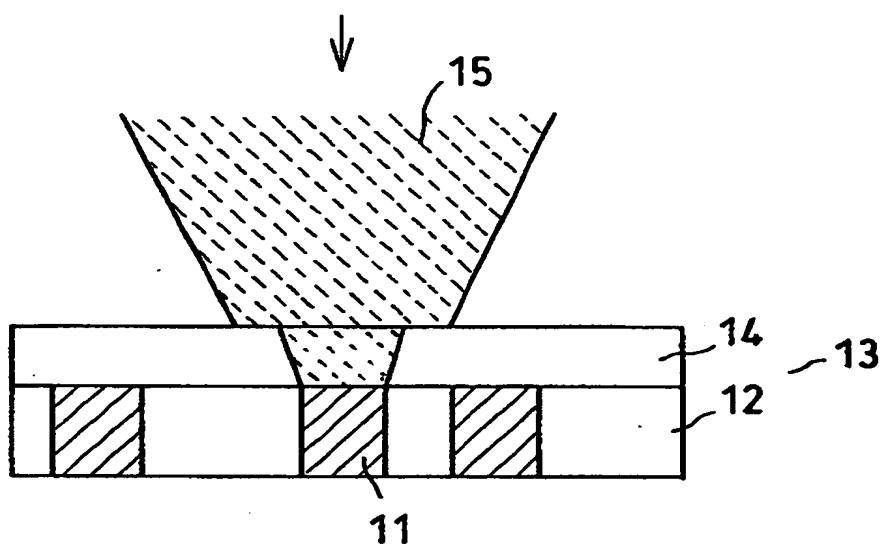
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体微粒子を用いた超解像膜においてさらに超解像特性を向上させ、ひいては光記録媒体における記録密度の増大を図ることを目的とする。

【解決手段】 本発明は、記録する情報に対応した記録パターンを形成することが可能な記録層を有し、前記記録層に光6が照射されることにより記録された前記情報が再生される光記録媒体1において、前記光記録媒体は、前記記録層上に前記光のビーム径を絞る超解像膜3を備え、前記超解像膜3は、少なくとも表面に有機基が共有結合している半導体粒子を備えることを特徴とする。

【選択図】 図1

【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 PH12148  
【提出日】 平成12年 6月28日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
  【出願番号】 特願2000- 92160  
【補正をする者】  
  【識別番号】 000003078  
  【氏名又は名称】 株式会社 東芝  
【代理人】  
  【識別番号】 100081732  
  【弁理士】  
  【氏名又は名称】 大胡 典夫  
【手続補正 1】  
  【補正対象書類名】 特許願  
  【補正対象項目名】 発明者  
  【補正方法】 変更  
  【補正の内容】  
    【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
                          研究開発センター内  
    【氏名】 都鳥 順司  
    【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
                          研究開発センター内  
    【氏名】 永瀬 俊彦  
    【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
                          研究開発センター内

【氏名】 市原 勝太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

【氏名】 木原 尚子

【その他】 1. 本願は平成12年3月29日付、出願したものであります、本願発明者を「同一の発明の名称」及び「同一の発明者3名を含む」他の発明（特願2000-61750、出願日12-3-7）の発明者と錯誤して出願してしまいました。2. 即ち、本願の真正なる発明者である「木原 尚子」を脱落し、真正でない発明者「吉村 玲子、多田 宰」を特許願に記載してしまいました。3. これは、まったくの代理人の不注意による誤記であります。つきましては、宣誓書（平成12年6月29日付提出の手続補足書に添付）を添えて発明者を補足致しますので、よろしくお取り計らい願います。

【プルーフの要否】 要

出願人履歴情報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

氏 名 株式会社東芝